

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

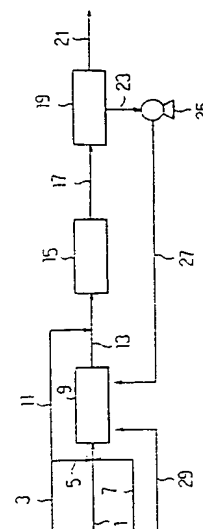
**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(54) PROCESS FOR PRODUCING H₂-CONTAINING GAS

(11) 60-161303 (A) (43) 23.8.1985 (19) JP
 (21) Appl. No. 59-16759 (22) 31.1.1984
 (71) OSAKA GAS K.K. (72) YOSHIKIYO ASAOKA(1)
 (51) Int. Cl.⁴ C01B3/38

PURPOSE: To obtain H₂-contg. gas useful as atmosphere gas in the field of metal processing by gasifying hydrocarbon gas as raw material and using steam as gasifying material under specified conditions, performing converting treatment of CO and decarboxylating treatment of produced gas.

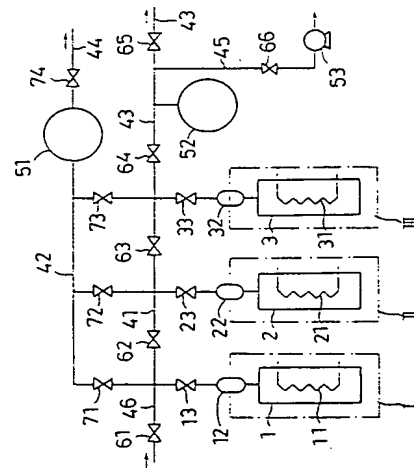
CONSTITUTION: Raw material gas such as town gas, natural gas, or petroleum gas, is fed to an external heating type reforming reactor 9 through a line 1 together with steam flowing through the lines 3, 5 or together with air flowing through a line 7 and is subjected to gasification. The reaction conditions may depend on the compsn. of desired gas, kind of feed gas, proportion of steam as the gasifying material (or steam and air), etc. but the conditions are usually 750~1,000°C, ordinary pressure ~9.5kg/cm²G, and 0~3.5mol ratio of steam to C. The reformed gas obtd. in the reforming reactor 9 passes through a line 13 and is transported to a CO converter 15 together with quenching steam from a line 11. The discharged gas from the CO converter 15 is transported to a decarboxylating apparatus 19 through a line 17.

**(54) PURIFICATION OF HYDROGEN**

(11) 60-161304 (A) (43) 23.8.1985 (19) JP
 (21) Appl. No. 59-16646 (22) 31.1.1984
 (71) SEKISUI KAGAKU KOGYO K.K. (72) YASUSHI NAKADA(2)
 (51) Int. Cl.⁴ C01B3/56, B01D53/14

PURPOSE: To regenerate deactivated metal hydride and to obtain purified hydrogen stably for a long period by transferring poisoned and deactivated metal hydride in the first stage vessel to later stage and feeding to the deactivated metal hydride purified H₂ of high purity from the forstage.

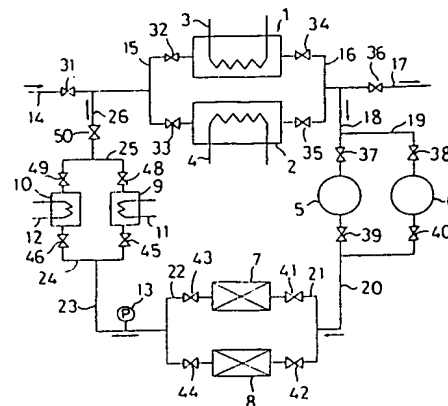
CONSTITUTION: When crude hydrogen contg. impurities is fed to a first vessel 1 with a specified pressure through a purified H₂ feeding pipe 46 by opening a valve 61 after cleaning the pipe line by evacuation, the hydrogen is occluded by the metal hydride (MH1) packed in the vessel, and gaseous impurities are not occluded and remain in the vessel. After the occlusion of H₂ is completed, the gaseous impurities are discharged from the first stage vessel 1 by closing the valve 61 and opening a valve 71. MH1 is usually transferred to a later stage, usually to the final stage when the H₂ occluding capacity of MH1 is reduced to 50~90% of the initial H₂ occluding capacity, and a second stage vessel is exchanged as the first stage vessel simultaneously. Crude H₂ gas is fed to the exchanged vessel, and an initial third stage vessel is used as a fresh second stage vessel.

**(54) PURIFICATION APPARATUS FOR GASEOUS HYDROGEN**

(11) 60-161305 (A) (43) 23.8.1985 (19) JP
 (21) Appl. No. 59-16647 (22) 31.1.1984
 (71) SEKISUI KAGAKU KOGYO K.K. (72) YASUSHI NAKADA(3)
 (51) Int. Cl.⁴ C01B3/56, B01D53/14

PURPOSE: To increase the yield of purification of hydrogen using metal hydride and to reduce hydrogenation cost by purifying purge gas previously and utilizing the purified gas as crude hydrogen gas again.

CONSTITUTION: Crude hydrogen gas is fed to the first and second vessels 1, 2 for purifying hydrogen alternately with a specified pressure through a crude hydrogen gas pipe 14 and an ON/OFF control valve 32, 33. After occlusion of H₂ by metal hydride is completed, gaseous impurities are discharged as purge gas from a vessel 1, and the purge gas is introduced into one of a purge gas reservoir 5 through a pipe 18. After the purge from the vessel 1 is completed, liberation of H₂ from the metal hydride in the vessel 1 is proceeded, and the liberated gas is obtd. as purified gaseous H₂ through a pipe 17. When ≥ 2 vessels for the purified H₂ are installed in parallel, purified gaseous H₂ is obtd., alternately from each vessel, and purge gas is accumulated in the purge gas reservoir 5.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-161303

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)8月23日

C 01 B 3/38

7918-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 水素含有ガスの製造方法

⑮ 特 願 昭59-16759

⑯ 出 願 昭59(1984)1月31日

⑰ 発 明 者	浅 岡 善 清	大阪市東区平野町5丁目1番地	大阪瓦斯株式会社内
⑱ 発 明 者	佃 豊	大阪市東区平野町5丁目1番地	大阪瓦斯株式会社内
⑲ 出 願 人	大阪瓦斯株式会社	大阪市東区平野町5丁目1番地	
⑳ 代 理 人	弁理士 三枝 英二	外2名	

明 細 書

発明の名称 水素含有ガスの製造方法

特許請求の範囲

- ① 水蒸気又は水蒸気と空気とをガス化剤とし炭化水素ガスを原料として、温度750～1000℃、圧力常圧～9.5 kg/cm² G、水蒸気/炭素(モル/原子比)＝2.0～5.0、空気/炭素(モル/原子比)＝0～8.5の条件下にガス化処理を行なった後、生成ガスをCO変成処理及び脱炭酸処理に供することを特徴とするN₂/H₂(モル比)＝0/100～70/80なる水素含有ガスの製造方法。

発明の詳細な説明

技術分野

本発明は、金属処理分野等における雰囲気ガス等として有用な水素含有ガスの製造方法に関する。

従来技術

水素雰囲気ガスとしては、アンモニアを原料と

するA XガスとLPG、天然ガス等の炭化水素ガスを原料とするHNXガスとを組合せたものが従来から広く使用されている。この公知の水素雰囲気ガスの製造方法には、N₂/H₂比を1/8以下とすること(即ちH₂を75%以上とすること)が不可能である、原料のアンモニアが高価で取扱いも注意を要する等の問題点がある。

又、メタン、LPG、ナフサ等を高温で水蒸気改質した後、空気を改質ガス中に導入して部分燃焼を行なうことにより水素含有ガスを製造するプロセスも知られているが、大型の装置を必要とし、プロセスの構成が複雑で、N₂/H₂比を1/8以下とすることはやはり出来ないという欠点がある。更に、このプロセスは、水蒸気改質用触媒の低温での活性が低い為、予めN₂ガスで触媒層を所定温度以上に昇温させた後、原料を導入するという複雑な操作方法を必要とする。

発明の構成

本発明は、従来方法の欠点を解消して、 $N_2:H_2 = 0:100 \sim 70:80$ なる水素含有ガスの製造を可能とするものである。即ち、本発明は、下記の方法を提供するものである：

水素気又は水素気と空気とをガス化剤とし炭化水素ガスを原料として、温度 $750 \sim 1000^\circ C$ 、圧力常圧 $\sim 9.5 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、水素気/炭素(モル/原子比) $= 2.0 \sim 5.0$ 、空気/炭素(モル/原子比) $= 0 \sim 8.5$ の条件下にガス化処理を行なつた後、生成ガスを CO 変成処理及び脱炭酸処理に供することを特徴とする N_2/H_2 (モル比) $= 0/100 \sim 70/80$ なる水素含有ガスの製造方法。

以下図面に示す本発明実施態様フローチャートを参照しつつ、本発明を更に詳細に説明する。

第1図において、ライン(1)からの都市ガス、天然ガス、石油ガス等の原料炭化水素ガスは、ライン(3)及び(5)を通る水素気とともに、或いは更にライン(7)からの空気とともに、外熱式改質反応器(9)

に供給され、ガス化処理される。反応条件は、所望のガス組成、原料の種類、ガス化剤としての水素気(又は水素気と空気)の割合等により異なるが、通常温度 $750 \sim 1000^\circ C$ 、圧力常圧 $\sim 9.5 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、水素気/炭素(モル/原子比) $= 2.0 \sim 5.0$ 、空気/炭素(モル/原子比) $= 0 \sim 8.5$ 、 $SV = 700 \sim 2000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3/\text{hr}$ 程度である。ガス化剤として空気を併用しない場合には、最終的に得られるガスは、実質的に H_2 のみからなるものとなる。改質反応器(9)には、高活性で耐久性に優れた Ni 系又は白金、ルテニウム、パラジウム等の白金族系触媒が充填されている。白金族系触媒を使用する場合には、触媒層を予熱することなく、ガス化剤である水素気による加熱のみで改質反応を開始させることができる。

改質反応器(9)で得られた改質ガスは、ライン(8)を通りライン(10)からのクエンチ用水素気とともに CO 変成装置(11)に入る。 CO 変成装置内での反応

条件は、公知の CO 変成方法のそれと特に異なるところはなく、例えば触媒として $Cu-Zn$ 系触媒等の変成触媒を使用し、圧力常圧 $\sim 9 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 程度、温度 $180 \sim 270^\circ C$ 程度、 $SV 700 \sim 2000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3/\text{hr}$ 程度の条件を採用する。

CO 変成装置(11)からの出ガスは、ライン(12)を通じて脱炭酸装置(13)に送られる。脱炭酸装置としては、公知の装置をそのまま使用し得るが、モレキユラーシーブ5A、18A(商標名)として知られる合成ゼオライト等を吸着剤とする吸脱着式脱炭酸装置を使用するのが有利である。吸着時の条件は、例えば温度常温、圧力常圧 $\sim 9 \text{ kg/cm}^2$ 程度、吸着サイクル6 ~ 20 分程度であり、脱着時の条件は、例えば圧力常圧 \sim 真空(200 ~ 60 トール)、再生サイクル4 ~ 18 分、パーシガス流として製品ガスの5 ~ 15 倍程度である。

脱炭酸装置(13)において炭酸ガス及び水分を除去された製品ガスは、ライン(14)を経て収得される。

脱炭酸装置(13)の脱着操作により得られるオフガスは、ライン(15)を経てブロー(16)に送られ、次いでライン(17)を経て、ライン(18)からの燃料ガスとともに、外熱式改質反応器(9)の加熱に使用される。

尚、原料炭化水素ガス中の硫黄分は、5ppm以下とすることが好ましい。脱硫は、公知の方法により行なえばよく、例えば水添脱硫用の $Ni-MoX$ 触媒及び/又は吸着脱硫用の酸化亜鉛触媒を使用し、温度常温 $\sim 400^\circ C$ 、圧力常圧 $\sim 9.5 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、 H_2 /原料(モル/モル)0 ~ 0.1 程度の条件下に行なえば良い。又、ライン(18)からの改質ガス中にスリップした微量の H_2S ガスが含まれている場合には、 CO 変成装置(11)内に酸化亜鉛触媒を入れておき、その吸着除去を行なつても良い。

発明の効果

本発明によれば、小型の装置を使用して、複雑な操作を要することなく、 N_2/H_2 (モル比) $= 0/100 \sim 70/80$ の範囲内で任意の組成を有する

水素含有ガスが得られる。該水素含有ガスは、金属の熱処理における雰囲気ガス、ガラス加工用ガス、鋼合金のろう付用ガス、化学プロセス用ガス、油脂処理用ガス、化学反応器バーゾ用ガス等として有用である。

実施例

以下に本発明の実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明らかにする。

実施例1～5

第1図に示すフローに従い、第1表に示す各原料を使用して、第1表に示す条件下に本発明方法を実施し、第2表に示す結果を得た。尚、第1表において、例えば“(1)からの炭化水素”とあるのは、第1図における“ライン(1)からの炭化水素の供給量”を示す。

表 2

実施例	ライン(1)から炭化水素供給量(Nm ³ /hr)	ライン(2)から炭化水素供給量(Nm ³ /hr)	ライン(3)から炭化水素供給量(Nm ³ /hr)	ガス組成(モル%)					
				H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	
1	27.7	1.5	12.7	75.1	15.4	8.6	—	—	
				製品ガス	99.4	—	0.6	—	
				オフガス	58.5	0.8	4.69	—	
2	82.9	18.5	14.4	61.8	18.0	8.5	0.28	16.9	
				製品ガス	87.0	—	—	0.24	19.06
				オフガス	46.0	0.5	4.30	0.3	10.5
3	42.0	28.6	13.4	82.8	8.4	8.8	—	50.5	
				製品ガス	43.9	—	—	—	56.1
				オフガス	29.1	0.4	3.59	—	34.6
4	88.5	21.5	17.0	60.8	44.2	7.9	1.87	0.03	34.2
				製品ガス	50.8	—	—	—	33.6
				オフガス	32.9	0.3	4.50	0.7	8.96
5	36.5	20.4	16.1	63.9	8.4	8.5	—	53.2	
				製品ガス	41.7	—	—	—	53.3
				オフガス	26.3	0.4	3.68	—	36.6

表 1

実施例	ライン(1)からの炭化水素供給量(Nm ³ /hr)	ライン(2)からの炭化水素供給量(Nm ³ /hr)	ライン(3)からの炭化水素供給量(Nm ³ /hr)	ライン(4)からの炭化水素供給量(Nm ³ /hr)	改質反応器内における条件			改質ガス/原料ガス(体積比)
					温度(°C)	圧力(kg/cm ² -G)	水素/炭素比	
1	18Aガス: 5.0	1.5	0	1.1	850	2.5	3.0	—
2	18Aガス: 5.2	1.5	3.6	3.6	750	常圧	3.0	1.7
3	18Aガス: 5.2	1.5	17.7	3.0	1000	常圧	3.0	3.5
4	LPG: 6.0	3.1	15.5	4.0	850	7.5	5.0	2.0
5	6Cガス: 1.27	3.6	20.9	1.8	1000	常圧	2.0	3.5

図面の簡単な説明

第1図は、本発明方法の一実施態様を示すフローチャートである。

- (1)…炭化水素供給ライン、
- (3)、(5)…水素供給ライン、
- (7)…空気供給ライン、(9)…外熱式改質反応器、
- (11)…クエンチ用水素供給ライン、
- (13)…CO変成装置、(15)…脱炭酸装置、
- (17)…製品ガス取り出しライン。

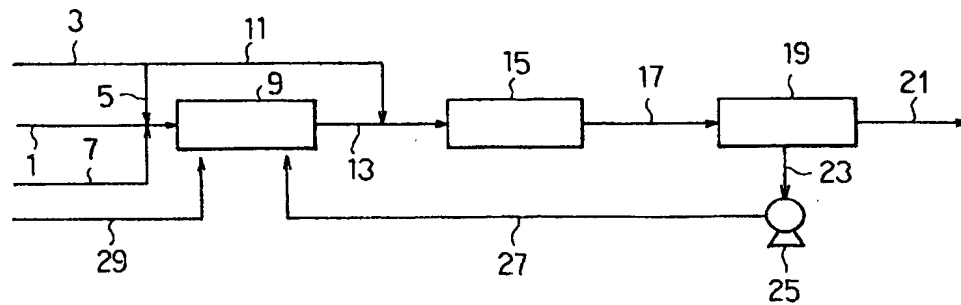
(以上)

代理人 弁理士 三 枝 英 二



図面の浄書(内容に変更なし)

第 1 図



手 続 補 正 書 (方式)

補 正 の 内 容

(1) 図面第1図を別紙の通り補充します。

(以 上)

昭和59年5月11日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示
昭和59年特許願第16759号

2. 発明の名称
水素含有ガスの製造方法

3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人



(020) 大阪瓦斯株式会社

4. 代理人
大阪市東区平野町2の10 沢の館ビル 電話06-203-0941(代)
(6521) 弁理士 三 枝 英 二



5. 補正命令の日付
昭和59年4月24日

6. 補正により増加する発明の数
なし

7. 補正の対象
図面

8. 補正の内容
別紙添附の通り

